
ОГЛАВЛЕНИЕ

ТОМ I

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

- Глава 1.* ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.
ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ
- Глава 2.* АЛКАНЫ
- Глава 3.* СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ
- Глава 4.* ЦИКЛОАЛКАНЫ
- Глава 5.* АЛКЕНЫ
- Глава 6.* АЛКИНЫ
- Глава 7.* ДИЕНЫ

ТОМ II

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

- Глава 8.* АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ
- Глава 9.* ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ
- Глава 10.* АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ
- Глава 11.* ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
- Глава 12.* ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
- Глава 13.* ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ
- Глава 14.* ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ
- Глава 15.* ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
- Глава 16.* СПИРТЫ

Глава 17. ФЕНОЛЫ

Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ТОМ III

Сокращения и обозначения	9
Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	11
20.1. Насыщенные и ароматические карбоновые кислоты	11
20.1.1. Номенклатура	11
20.1.2. Способы получения	13
20.1.3. Физические свойства и строение	16
20.1.4. Реакции	19
20.2. Производные карбоновых кислот	31
20.2.1. Номенклатура	31
20.2.2. Электронное строение и общая характеристика реакционной способности	32
20.2.3. Способы получения и реакции	34
20.3. Енолят-ионы карбоновых кислот и их производных	59
20.3.1. СН-Кислотность карбоновых кислот и их производных	59
20.3.2. Реакция Гелля—Фольгарда—Зелинского	61
20.3.3. Реакции С—С-конденсации	62
20.4. Дикарбоновые кислоты	65
20.4.1. Номенклатура	65
20.4.2. Способы получения	66
20.4.3. Физические свойства	68
20.4.4. Реакции	68
20.5. α , β -Ненасыщенные кислоты и их производные	82
20.5.1. Номенклатура и геометрическая изомерия	83
20.5.2. Способы получения	83
20.5.3. Реакции	84
20.6. Ненасыщенные дикарбоновые кислоты	87
20.6.1. Способы получения	87
20.6.2. Физические свойства	88
20.6.3. Реакции	88
20.7. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты	89
20.7.1. Номенклатура	89
20.7.2. Способы получения	90
20.7.3. Stereoизомерия	92
20.7.4. Реакции	93
20.8. Гидрокси- и аминокрбоновые кислоты бензольного ряда	96
20.9. Альдегидо- и кетокислоты. Ацетоуксусный эфир	98
20.9.1. Номенклатура	98
20.9.2. Способы получения	98
20.9.3. Строение и таутомерия ацетоуксусного эфира	99

20.9.4. Реакции	100
<i>Для углубленного изучения</i>	114
Нуклеофильный катализ в реакциях производных карбоновых кислот	114
Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	119
21.1. Классификация и номенклатура	119
21.2. Способы получения	120
21.3. Физические свойства и строение	123
21.4. Реакции	123
21.4.1. Кислотные свойства	123
21.4.2. Реакции S_EAg аренсульфоновых кислот	124
21.4.3. Реакции щелочного плавления	125
21.5. Производные сульфоновых кислот	126
21.5.1. Сульфонилхлориды	126
21.5.2. Эфиры	128
21.5.3. Амиды	129
<i>Для углубленного изучения</i>	130
Тиолы, сульфиды, дисульфиды	130
Энантиселективный синтез сульфоксидов	133
Тиокарбонильные соединения. Ацетилкоэнзим А	134
<i>Дополнения</i>	138
Поверхностно-активные вещества.	
Моющие средства. Детергенты. Фосфолипиды	138
Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	141
22.1. Номенклатура	141
22.2. Способы получения	142
22.3. Физические свойства и строение	143
22.4. Реакции	145
22.4.1. Восстановление	145
22.4.2. СН-Кислотность	147
22.4.3. Реакции нитронат-ионов	148
<i>Для углубленного изучения</i>	152
Стереоселективный синтез нитроспиртов и нитроаминов	152
<i>Дополнения</i>	161
Оксид азота в биохимических реакциях	161
Глава 23. АМИНЫ	162
23.1. Классификация и номенклатура	162
23.2. Способы получения	164
23.2.1. Реакции N-алкилирования и N-арилрования	164
23.2.2. Восстановление азотсодержащих соединений	167
23.2.3. Превращения амидов карбоновых кислот	169

23.3. Физические свойства и строение	171
23.3.1. Алифатические амины	171
23.3.2. Четвертичные аммониевые соли	173
23.3.3. Ароматические амины	173
23.3.4. Потенциалы ионизации аминов	174
23.4. Реакции	175
23.4.1. Кислотно-основные свойства	175
23.4.2. Нуклеофильные реакции	178
23.4.3. Электрофильное замещение в ароматических аминах	187
23.4.4. Реакции аминов с азотистой кислотой	191
23.5. Спектральный анализ	194
<i>Для углубленного изучения</i>	196
Основные и нуклеофильные свойства пространственно-затрудненных аминов	196
Реакции енаминов	202
<i>Дополнения</i>	204
Биогенные амины. Нейромедиаторы и нейротоксины	204
Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	208
24.1. Классификация и номенклатура	208
24.2. Ароматические соли диазония	209
24.2.1. Способы получения	209
24.2.2. Физические свойства и строение	210
24.2.3. Реакции	212
24.3. Диазоалканы	222
24.3.1. Способы получения	222
24.3.2. Реакции	224
<i>Для углубленного изучения</i>	227
Имидоэфиры карбоновых кислот и амидины	227
Гидразиды и азиды карбоновых кислот	228
Изоцианаты, карбаматы, мочевины	230
Изонитрилы	231
<i>Дополнения</i>	231
Механизмы вкуса и запаха. Сладкие органические вещества	231
Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	235
25.1. Классификация и номенклатура	235
25.2. Пятичленные ароматические гетероциклические соединения	237
25.2.1. Способы получения	238
25.2.2. Физические свойства и строение	240
25.2.3. Реакции электрофильного ароматического замещения	242
25.3. Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения	248
25.3.1. Способы получения	248
25.3.2. Реакции	249

25.4. Шестичленные ароматические гетероциклические соединения	250
25.4.1. Способы получения	251
25.4.2. Физические свойства и строение	252
25.4.3. Реакции	253
25.5. Пиримидины и пурины	260
<i>Для углубленного изучения</i>	261
Механизмы реакций синтеза гетероциклических соединений	261
Реакции S_N^HAg	272
<i>Дополнения</i>	274
Гетероароматические соединения в живых организмах	274
Глава 26. УГЛЕВОДЫ	277
26.1. Моносахариды	277
26.1.1. Классификация	277
26.1.2. Строение	279
26.1.3. Реакции	282
26.2. Дисахариды	294
26.2.1. Сахароза	294
26.2.2. Мальтоза	295
26.3. Полисахариды	296
26.3.1. Классификация	296
26.3.2. Крахмал	297
26.3.3. Целлюлоза	298
<i>Дополнения</i>	299
Обмен энергии в живом организме	299
Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ	303
27.1. Классификация α -аминокислот	303
27.2. Способы получения α -аминокислот	306
27.3. Пространственная изомерия и оптическая активность α -аминокислот	309
27.4. Реакции α -аминокислот	311
27.4.1. Кислотно-основные свойства	311
27.4.2. N-Ацилирование	313
27.4.3. N-Алкилирование	315
27.4.4. Реакция этерификации	315
27.4.5. Реакции дезаминирования	316
27.4.6. Отношение к нагреванию	317
27.4.7. Пептидный синтез	317
27.5. Вторичная, третичная и четвертичная структуры белков	320
Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	326
28.1. Строение	326
28.1.1. Моносахариды	327
28.1.2. Циклические азотистые основания	327

28.1.3. Нуклеозиды	328
28.1.4. Нуклеотиды	329
28.1.5. Двойные спирали ДНК. Модель Уотсона–Крика	331
28.2. Нуклеиновые кислоты и наследственность	332
28.2.1. Репликация ДНК	333
28.2.2. Транскрипция. Синтез РНК	334
28.2.3. Трансляция. Биосинтез белка	335
<i>Дополнения</i>	336
Молекулярное узнавание в химии и биологии	336
ЛИТЕРАТУРА	340
ПРИЛОЖЕНИЯ	343
1. Результаты расчетов некоторых органических молекул методом МОХ	343
2. Физиологическое действие некоторых органических веществ	356
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	359

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Alk	– алкил
Ar	– арил
Ac	– ацил
Bn	– бензил
Bs	– брозильная
Me	– метил
Tf	– трифтолатная
Ts	– тозильная
Ph	– фенильная
Ср	– циклопентадиенил
Py	– пиридил

Соединения и реагенты:

АУЭ	– ацетоуксусный эфир
ГМФТА	– гексаметилфосфор- триамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– диметилформаид
ДЦГКД	– дициклогексилкарбо- диимид
ДАК	– донорно-акцепторный комплекс
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПФК	– полифосфорная кислота
ТГФ	– тетрагидрофуран
ТМС	– тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

D	– дебай
η	– «жесткость» электронной оболочки молекулы
k	– константа скорости
K	– константа равновесия
k_B	– константа Больцмана
α	– кулоновский интеграл
β	– резонансный интеграл
t	– температура по шкале Цельсия
T	– температура по шкале Кельвина
μ	– дипольный момент, D
I	– потенциал ионизации, эВ
A	– электронное сродство, эВ
d_4^{20}	– плотность, г/см ³
n_D^{20}	– показатель преломления
α	– оптическое вращение, град (°)
$M_{R,D}$	– рефракция, см ³
δ	– химический сдвиг, м. д.
ν	– частота, см ⁻¹
λ	– длина волны, нм
R	– универсальная газовая пос- тоянная, Дж/(К · моль)
N	– число Авогадро, моль ⁻¹

Сокращения:

АО – атомная орбиталь
ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМЭ – диметоксиэтан
ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
КПЗ – комплекс с переносом заряда
ЛДА – литийдиизопропиламид
МО – молекулярная орбиталь
НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП – неподеленная электронная пара
ПМР-спектроскопия – спектроскопия протонного магнитного резонанса
УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС – фактор парциальной скорости

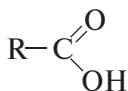
ФЭС-спектроскопия – фотоэлектронная спектроскопия
ЭТС – электронная трансмиссионная спектроскопия
ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
¹³С ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ¹³С
ee – энантиомерный избыток
de – диастереомерный избыток

Префиксы:

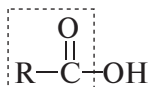
виц – вицинальный
гем – геминальный
м – мета
о – орто
п – пара
трет (t) – третичный

Глава 20. **КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ**

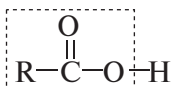
Соединения, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$, называют *карбоновыми кислотами*



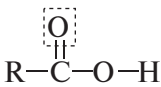
Для различных фрагментов карбоновых кислот приняты следующие названия (от *англ.* “acid” — кислота):



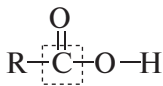
ацильная группа



ацилосигруппа



ацильный атом
кислорода



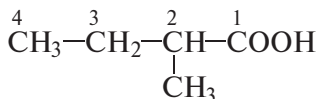
ацильный атом
углерода

20.1. **НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

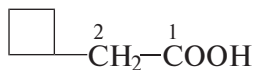
20.1.1. **Номенклатура**

При составлении названия карбоновой кислоты алифатического ряда по номенклатуре ИЮПАК за основу берут наиболее длинную углеродную цепь, включающую карбоксильную группу. Нумерацию цепи начинают с

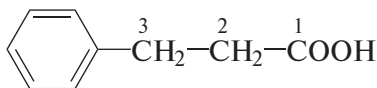
атома углерода карбоксильной группы. К названию углеводорода по числу атомов углерода в главной цепи прибавляют суффикс **-ов:** **-овая кислота**.



2-метилбутановая кислота



циклобутилэтановая кислота



3-фенилпропановая кислота

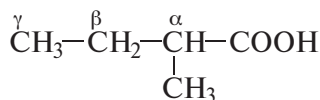
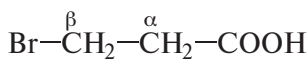
Для многих наиболее известных карбоновых кислот часто используют тривиальные названия. В частности, их применяют для замещенных карбоновых кислот, обозначая положение заместителей буквами α , β , γ и т. д.

уксусная
кислотамуравьиная
кислота

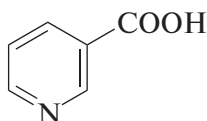
масляная кислота



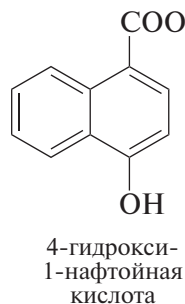
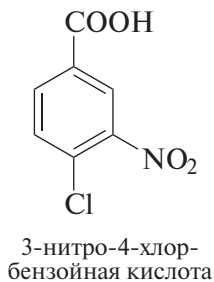
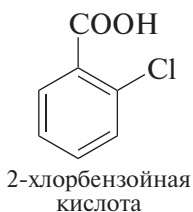
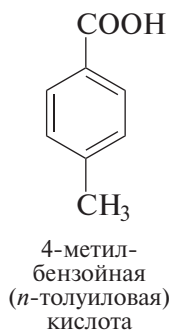
изомасляная кислота

 α -метилмасляная кислота β -бромпропионовая кислота

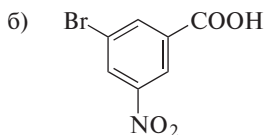
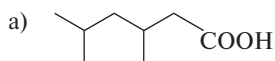
Названия кислот алициклического и гетероциклического рядов часто образуют путем прибавления к названию углеводорода или гетероарена постфикса **-карбоновая кислота**.

циклопропанкарбоновая
кислота1,4-циклогександикарбоновая
кислота3-пиридинкарбоновая
(никотиновая) кислота

Замещенные ароматические карбоновые кислоты бензольного и нафталинового рядов называют как производные бензойной и нафтойной кислот.



Задача 20.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



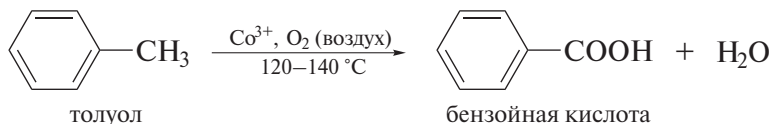
Задача 20.2. Напишите структурную формулу для каждого из следующих соединений:

- а) (*R*)-4-гидрокси-(2*E*)-гексеновая кислота;
 б) α-бром-β-хлормасляная кислота;
 в) 4-нитро-3-этоксibenзойная кислота.

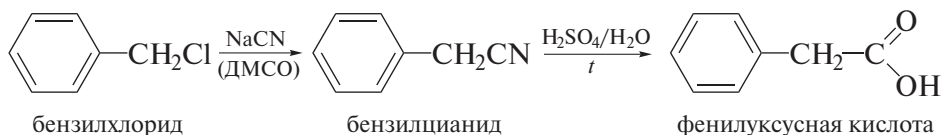
20.1.2. Способы получения

Окисление углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов

Окисление органических соединений, принадлежащих к углеводородам, спиртам, альдегидам и кетонам, ранее уже подробно обсуждалось (см. т. I, разд. 2.4, 5.4.5; т. II, разд. 10.2.3, 16.4.4, 19.1.4). Ниже даны примеры этих реакций.



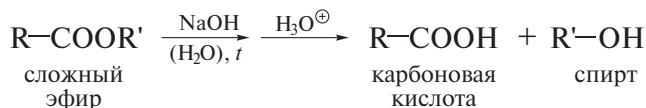
Например, фенилуксусную кислоту с высоким выходом получают по схеме



Фенилуксусная кислота. Смесь бензилианида (70 г; 0,68 моль), конц. H_2SO_4 (85 мл) и воды (120 мл) кипятят в течение 3 ч. После выливания реакционной смеси в ледяную воду продукт отфильтровывают, т. пл. 76–77 °С. Выход 72 г (78%).

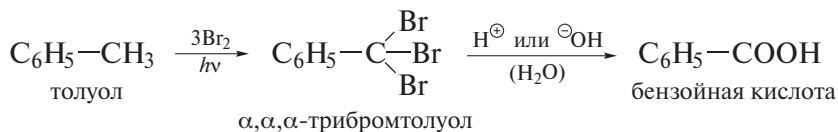
Гидролиз сложных эфиров

Эта реакция наиболее гладко протекает в разбавленных щелочах при нагревании:



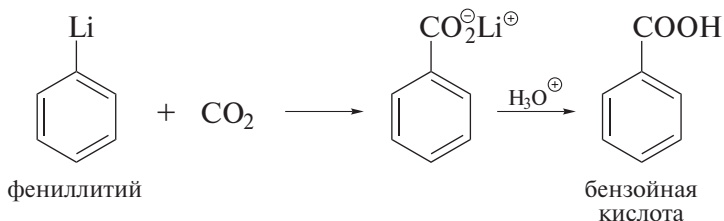
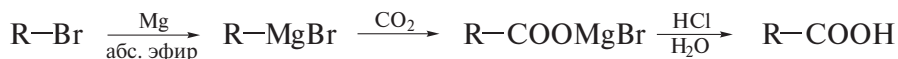
Гидролиз тригалогенметилпроизводных

Гидролиз тригалогенметилпроизводных для получения карбоновых кислот применяют реже. При этом используют те же условия, что и при гидролизе нитрилов и сложных эфиров:



Карбоксилирование металлоорганических реагентов

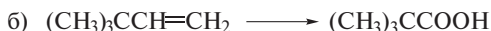
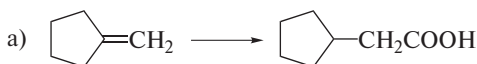
Карбоксилирование металлоорганических реагентов служит одним из универсальных способов получения карбоновых кислот (см. т. II, разд. 15.1.4).



2-Метилбутановая кислота. Через раствор втор-бутилмагнийхлорида, приготовленного из 2-хлорбутана (46 г; 0,5 моль) и магния (13,4 г; 0,55 моль) в этиловом эфире (400 мл), пропускают углекислый газ до насыщения. Смесь обрабатывают 25%-й водной H_2SO_4 . Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 174 °С. Выход 40,8 г (80%).

Этот метод имеет, однако, ограничение. Алкил- и арилгалогениды, применяемые в реакциях, не должны содержать заместителей (ОН, NH, SH, С=О), которые активно реагируют с реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями.

Задача 20.3. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



Задача 20.4. Укажите, какой из двух способов — через реактив Гриньяра или через нитрил — более предпочтителен для реализации следующих превращений:

а) бромбензол \rightarrow бензойная кислота;

б) *n*-нитробензилхлорид \rightarrow *n*-нитрофенилуксусная кислота.

20.1.3. Физические свойства и строение

Физические свойства

Муравьиная и уксусная кислоты обладают раздражающим запахом. Масляная, валериановая и капроновая кислоты имеют неприятный запах. Высшие жирные и ароматические кислоты не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

Температуры плавления и кипения, а также данные о растворимости в воде некоторых карбоновых кислот приведены в табл. 20.1.

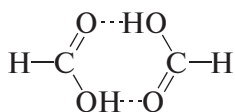
Температуры кипения карбоновых кислот выше, чем таковые спиртов, имеющих ту же молекулярную массу. Ниже сравниваются температуры кипения некоторых карбоновых кислот и спиртов.

Соединение	CH_3CH_2OH этанол	$HCOOH$ муравьиная кислота	$CH_3CH_2CH_2OH$ бутанол	CH_3COOH уксусная кислота
Мол. масса	40	46	60	60
Т. кип., °С	78	100,5	97,4	118

Таблица 20.1. Физические свойства карбоновых кислот

Кислота	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Растворимость при 20 °С, г/100 мл
НСООН метановая (муравьиная)	8,4	101	Неограничена
CH ₃ COOH этановая (уксусная)	16,6	118	Неограничена
CH ₃ CH ₂ COOH пропановая (пропионовая)	-21,0	141	Неограничена
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH бутановая (масляная)	-5,0	164	Неограничена
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH пентановая (валериановая)	-34,0	186	4,97
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH гексановая (капроновая)	-3,0	205	0,97
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH гептановая (энантовая)	-8,0	223	0,24
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH октановая (каприловая)	17,0	239	0,07
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH нонановая (пеларгоновая)	15,0	255	0,03
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH декановая (каприновая)	32,0	270	0,02
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH додекановая (лауриновая)	44,0	299	0,01
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH тетрадекановая (миристиновая)	54,0	251 (100 мм рт. ст.)	0,002

Отмеченное различие объясняется большей полярностью карбоновых кислот и более прочными водородными связями, которые они образуют в соответствующих димерах. Димеры карбоновых кислот устойчивы даже в газообразном состоянии.



Значения теплот димеризации весьма велики. Например, теплота димеризации муравьиной кислоты в газовой фазе составляет — 58,5 кДж/моль (—14 ккал/моль).

Молекулы карбоновой кислоты образуют прочные водородные связи также и с молекулами воды. Однако лишь первые четыре члена гомологического ряда алифатических карбоновых кислот смешиваются с водой в

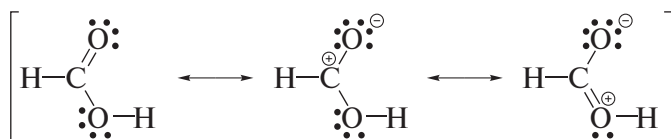
любых соотношениях. Начиная с валериановой кислоты, растворимость кислот в воде уменьшается. Высшие карбоновые кислоты мало растворимы в воде. Ароматические карбоновые кислоты — твердые соединения, плохо растворимые в воде.

Электронное строение

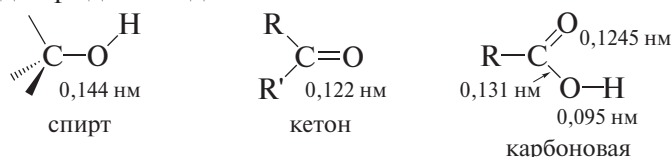
Группы C=O и OH, образующие карбоксильную функцию, взаимно влияют друг на друга и значительно отличаются по свойствам от соответствующих групп в альдегидах (кетонах) и спиртах.

Электронное строение карбоксильной функции показано ниже на примере муравьиной кислоты.

В терминах теории резонанса карбоксильную группу представляют набором резонансных структур:

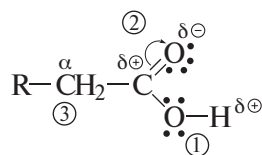


Одна из НЭП атома кислорода гидроксильной группы делокализована перекрыванием с π -орбиталью карбонильной группы. Делокализация электронной плотности в карбоксильной группе находит экспериментальное подтверждение в длинах связей C—O и C=O.



Эта делокализация делает атом углерода карбонильной группы менее электрофильным, чем атом углерода в карбонильной группе альдегидов или кетонов.

В общей оценке реакционной способности следует отметить, что карбоновая кислота имеет, по крайней мере, три реакционных центра:



① — связь O—H, разрыв этой связи наблюдается при кислотной диссоциации;

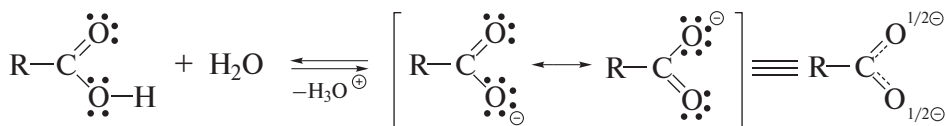
② — карбонильная группа C=O, эта группа способна присоединять нуклеофильные реагенты;

③ — C—H-связи при α -углеродном атоме, эти связи подвержены ионизации с образованием енолятов.

20.1.4. Реакции

Кислотно-основные свойства карбоновых кислот

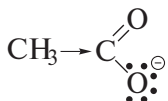
При кислотной диссоциации карбоновой кислоты образуется карбоксилат-ион RCOO^- . С точки зрения электронного строения его представляют как резонансный гибрид двух энергетически эквивалентных структур:



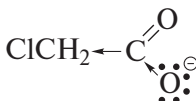
Резонансная стабилизация карбоксилат-иона — причина того, что карбоновые кислоты являются кислотами средней силы. В частности, карбоновые кислоты — значительно более сильные кислоты, чем спирты (см. т. I, разд. 16.4.1).

КИСЛОТНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Электроноакцепторные заместители в молекуле карбоновой кислоты, оттягивающие электроны от карбоксилатного центра и тем самым стабилизирующие карбоксилат-ион, увеличивают кислотность карбоновой кислоты.



менее стабильный анион



более стабильный анион

Электронодонорные заместители оказывают противоположное влияние.

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ пропионовая	4,86	ClCH_2COOH хлоруксусная	2,85
CH_3COOH уксусная	4,76	CCl_3COOH трихлоруксусная	0,66
HCOOH муравьиная	3,77		

Заместитель влияет особенно сильно, если находится при α -углеродном атоме. По мере удаления заместителя от карбоксильной группы его влияние на кислотность быстро ослабевает.

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ масляная	4,82	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$ β -хлормасляная	4,05
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ α -хлормасляная	2,86	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ γ -хлормасляная	4,52

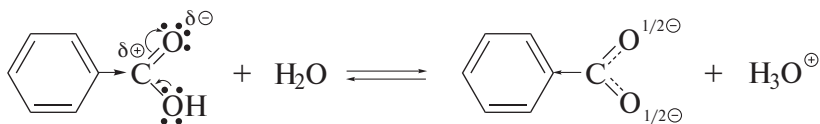
Задача 20.5. Укажите в следующих парах кислот, какая из кислот сильнее:

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$;
 б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$;
 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$;
 г) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

КИСЛОТНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота. Значение pK_a бензойной кислоты равно 4,21.

Согласно этим данным, по сравнению с метильной группой фенильная группа является электроноакцепторной и несколько стабилизирует карбоксилат-ион:

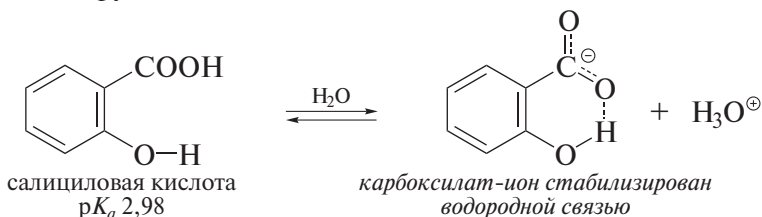


Электроноакцепторные заместители в *мета*- и *пара*-положениях ароматического ядра, способствующие делокализации отрицательного заряда в анионе, повышают кислотность. Электронодонорные заместители в *пара*-положении оказывают противоположное влияние.

Кислота	<i>n</i> -метокси- бензойная	бензойная	<i>m</i> -метокси- бензойная	<i>m</i> -нитро- бензойная	<i>n</i> -нитро- бензойная
pK_a	4,47	4,21	4,09	3,49	3,43

Заместители в *орто*-положении повышают силу кислоты независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными (*орто*-эффект). В качестве примера показано влияние *орто*-гидроксигруппы на кислотность салициловой кислоты. Это влияние включает пространственный эффект заместителя, образование внутримолекуляр-

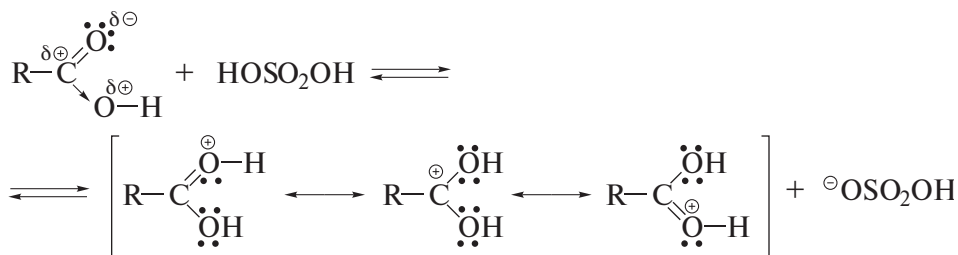
ных водородных связей и наличие диполь-дипольных взаимодействий, стабилизирующих анион:



О количественной зависимости между строением замещенных бензойных кислот и их кислотностью см. в т. I, гл. 1, разд. «Для углубленного изучения».

ОСНОВНОСТЬ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

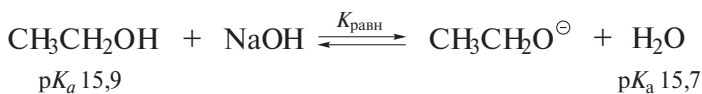
Основность карбоновой кислоты определяется ее способностью присоединять протон. Основность карбоновых кислот сравнима с основностью альдегидов и кетонов и проявляется в сильнокислой среде ($pH < 3$). Значения pK_a их сопряженных кислот находятся в пределах $-6,0 \div -7,0$. При протонировании протон присоединяется к карбонильному кислороду с образованием протонированной молекулы карбоновой кислоты:



В результате протонирования карбоксильной группы возрастает электрофильность атома углерода этой группы и его способность к реакциям с нуклеофильными реагентами.

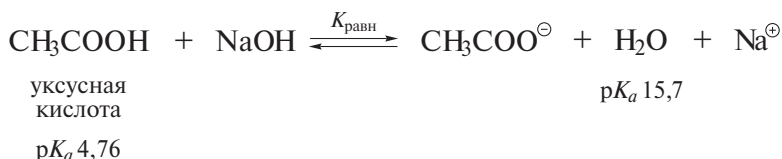
Реакции карбоксилат-ионов

В отличие от спиртов, которые не могут быть количественно ионизированы действием водного раствора гидроксида натрия



$$K_{\text{равн}} = 10^{-15,9} / 10^{-15,7} = 10^{-0,2} \approx 0,63,$$

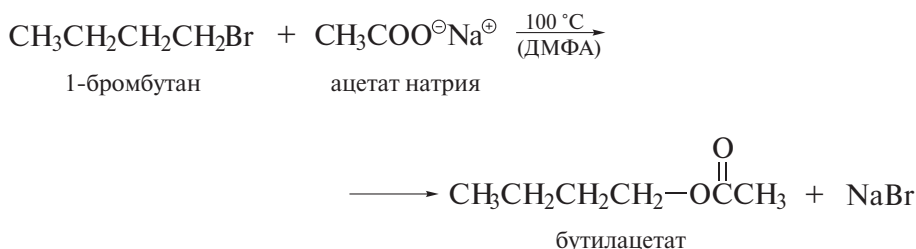
карбоновые кислоты в указанных условиях ионизируются на 100%:



$$K_{\text{равн}} = 10^{-4,76} / 10^{-15,7} = 10^{10,94}.$$

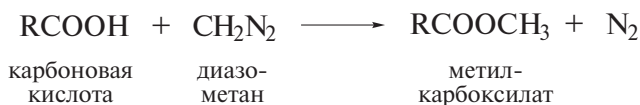
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В отличие от карбоновых кислот, которые обладают и низкой основностью, и низкой нуклеофильностью, карбоксилат-ионы являются более сильными нуклеофилами. Это объясняется локализованным на них отрицательным зарядом. В частности, такие ионы вступают в реакции нуклеофильного замещения S_N2 с алкилгалогенидами:



Поскольку карбоксилат-ионы являются слабыми основаниями и не вызывают реакции элиминирования, они гладко образуют сложные эфиры даже со вторичными алкилгалогенидами.

Еще одной важной реакцией карбоновых кислот, которая протекает с разрывом связи O—H и в которой карбоксилат-ион выступает в качестве нуклеофила, является их взаимодействие с диазометаном:



Электронное строение диазометана описывается набором резонансных структур, две из которых приведены ниже (подробнее о строении диазоалканов см. в разд. 24.3):



Механизм реакции диазометана с карбоновой кислотой включает следующие стадии.

Первое издание учебника «Органическая химия» получило заслуженное признание среди студентов и преподавателей. В данном издании учебный материал систематизирован с учетом степени глубины изучения предмета: в основных разделах излагаются фундаментальные сведения, а специализирующимся в области органической химии адресованы разделы «Для углубленного изучения». Настоящее издание учебника подготовлено в комплекте с задачником (В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Кондратова «Задачи по органической химии») и практикумом (В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин «Практикум по органической химии»). Данный набор учебных изданий в настоящее время не имеет аналогов.

Валерий Федорович Травень – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.